

1/5/5  
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001147919

WPI Acc No: 1974-21634V/197412

Siloxane coatings for transparent plastic plates - prepd from tetra  
alkoxy-silane, alkyltrialkoxysilane and sodium thiocyanate

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|------|----------|
| JP 48026822 | A    | 19730409 |             |      |      | 197412 B |
| JP 75028092 | B    | 19750912 |             |      |      | 197541   |

Priority Applications (No Type Date): JP 7160288 A 19710811

○ Abstract (Basic): JP 48026822 A

Coating comprising hydrolysed tetra-alkoxysilane 100, hydrolysed  
alkyltrialkoxysilane condensate 50-400, and NaSCN 0.1-5.0 parts was  
applied to a plastic plate and cured at relatively low temps. to harden  
the surface. In an example, a soln. of 40 g. tetrabutoxysilane  
hydrolysed in 26 g. EtOH with 14 g. 0.1 N HCl, 40 g. BuOH, 12 g.  
partially hydrolysed methyltrimethoxysilane condensate, and 32 g. 1.2%  
NaSCN in BuOH were mixed in that order, and the mixt. was applied to a  
poly(Me methacrylate) plate, dried, and heated 1 hr. at 90 degrees to  
give a transparent coating with pencil hardness 9H.

Title Terms: SILOXANE; COATING; TRANSPARENT; PLASTIC; PLATE; PREPARATION;  
TETRA; ALKOXY; SILANE; SODIUM; THIOCYANATE

Derwent Class: A26; A32; G02

File Segment: CPI



(2000円)

特 許 願 (4)

後記号なし

昭和 46.8.11

# ①9 日本国特許庁 公開特許公報

特許庁長官

井土武久 殿

1. 発明の名称 コーティング用組成物

2. 発明者

住 所 茨城県東茨城郡矢板町字若田 550-33  
氏 名 鈴木 正 浩 (外 2 名)

3. 特許出願人

郵便番号 100-3-11  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地  
名 称 (315) 東レ株式会社  
代表取締役 廣田 精一郎

4. 代理人

郵便番号 100-3-11  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地  
氏 名 東レ株式会社内  
(TEL (270) 0111)  
(6503) 篠 田 巖

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書  
(2) 願 書 の 副 本  
(3) 委 任 状

明細書の特許権に添付した委任状を使用する  
照合済

方式  
審査

1 通  
1 通  
1 通



⑪特開昭 48-26822

⑬公開日 昭48.(1973) 4.9

⑭特願昭 46-60288

⑯出願日 昭46.(1971) 8.11

審査請求

有

(全5頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

7144 48  
6532 48  
6248 45

24 C012  
24 F0  
2511D8

明 細 書

1. 発明の名称

コーティング用組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 部分加水分解された四アルコキシケイ素

100部、(B) アルキルトリアルコシランの部

分加水分解産物 50~400部、(C) チオシ

ン酸アルカリ金属塩 1~50部からなるコー

ティング用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はプラスチック製品、その他の表面硬  
質、耐溶剤性などの表面特性を向上させるため  
のコーティング用組成物に関するものである。

一般にプラスチックは堅くて、成形、着色等  
が容易であり、耐溶剤性が悪いなどの長所をも  
っているため各種の成形品として多量に用いら  
れている。しかしその反面欠点として表面  
の硬質が不十分なためひづりや傷がつきやす  
く、また汚れやすいこと、あるいは粘着に便  
されて異物混入による変色が生じやすいことなどが

挙げられる。これらの欠点の改良手段として、  
従来から、ポリケイ酸と有機ポリマからなる  
コーティング剤あるいはアルキルトリアルコキ  
シラン加水分解物を用いてプラスチックの表  
面に硬い被膜を形成させてこの欠点をカバーす  
る試みが数多く提案されている。しかしながら  
このような組成物を用いる方法は一般にキープ  
温度が高くて(130~170℃)熱可塑性樹脂  
の加工には不適当でありまた耐熱水性が悪いな  
ど種々の欠点があり、広く実用化されるには至  
っていない。

本発明者は、このような欠点をなくするととも  
に本来の目的である表面硬質を上げるなど表面  
特性を向上させるために種々検討の結果、プラ  
スチックその他の基材の表面に部分加水分解さ  
れた四アルコキシケイ素、アルキルトリアル  
コシランの部分加水分解産物、およびチ  
オシン酸アルカリ金属塩からなる組成物によ  
り実用性のすぐれた被膜が得られることを見出  
した。

本発明に言う四アルコキシケイ素とはアルコキシ基がメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのものであるが、特に四ブトキシケイ素が好適である。

四アルコキシケイ素の部分加水分解物としては、四アルコキシケイ素のアルコール溶液に対して四アルコキシケイ素の30%以上の水で加水分解させるように0.1規定の希塩酸を加え、通常室温で数時間加水分解および熟成させたものが適当である。

本発明のアルキルトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物とは、アルキルトリアルコキシシランを部分加水分解して縮合させたものであつて、良好な結果を得るためにはかなりの分子量まで縮合を進めておくことが望ましい。なお、アルキルトリアルコキシシランの部分加水分解物はアルキルトリクロルシランと少量の水を含有するアルコールとの反応によつて得られるほか、一旦合成、精製して得られるアルキルトリアルコキシシランの加水分解によつても製

造し得る。ここでアルキルとはメチル、エチル、プロピル、ブチルなどであり、またアルコキシとはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのものである。

本発明に言うテオシアン酸アルカリ金属塩とはテオシオン酸リチウム、テオシアン酸ナトリウム、テオシアン酸カリウムなどであるが、好ましくはテオシアン酸ナトリウムが用いられる。

本発明の組成物の組成比は次のような範囲にあるのが望ましい。

- |                              |          |
|------------------------------|----------|
| (A) 四アルコキシケイ素の部分加水分解物        | 100部     |
| (B) アルキルトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物 | 50~400部  |
| (C) テオシアン酸アルカリ金属塩            | 0.1~5.0部 |

なお、塗布後の塗膜の平滑性を向上させるためにさらに界面活性剤を添加することも可能であり、とくにジメチルシロキサンとオキシアルキレンオキサイドとのブロックまたはグラフト共重合体などの添加が有効である。

本発明の組成物は適当な溶剤に溶解して用いられるが、溶剤としては上記本組成物の各成分

### (3)

並びに他の添加物を共通に溶解する溶剤のうちから任意に選択することができる。通常はアルコール類に低級脂肪族アルコールと、かなり高沸点のケトン、エーテル、アルコール系などの溶剤との混合物がよい結果を与える。

本発明による上記組成物の溶液をプラスチック製品などの表面に塗布し、次いでその表面を加熱することにより、表面上に硬くて透明、且つ耐熱水性、耐薬品性のよい塗膜が形成される。

溶液の塗布の手段としては成形品を溶液に浸漬する方法、ロール、スプレー、流し塗り等のいかなる方法によつても可能であり、均一な塗膜が得られる。また加熱温度は従来の表面処理法で行われる温度よりかなり低温でよく、90℃程度で1時間程度加熱すれば、被処理面には硬くて透明な塗膜が形成され、その表面硬度は著しく向上する。

以上述べた操作によつてプラスチック製品の表面にきつめて強固な塗膜を形成させることにより、金属に対してもほとんど等しい耐食性

### (4)

しかも90℃前後の温度でキニアリングが行なえるのでポリメチルメタクリレート等の耐熱性の低い樹脂にも処理を施すことが可能である。被塗物としては紙、木材などにも適用できるほか、金属、セラミックスなどの表面改質用としても有用である。

以下に実施例により本発明をさらに説明する。  
実施例1

次の4種類の溶液または溶剤を(1)~(4)の順序に混合した。

- (1) 四ブトキシケイ素4.0gを20gのエチルアルコールに溶解した後、0.1規定塩酸水溶液を1.4g添加し、室温で数時間以上熟成させた溶液
- (2) n-ブチルアルコール40g
- (3) メチルトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物2.0g(ここで、メチルトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物は次のようにしてを成して、  
0.3%の水を含む、メチルアルコール300ml)

を室温で攪拌しながら、これへメチルトリクロルシラン 200mg を除々に滴下する。滴下後 2~3 時間さらに攪拌を続けた後、溶液に乾燥空気を送入して溶液内の塩化水素ガスを除去するとともに未反応のメチルトリクロルシランとメチルアルコール (約 100mg) を除去すると溶液が二層に分離する。そしてその下層を分取してさらに無水炭酸ナトリウムにより脱水、脱塩化水素を行なうことにより、得られる。) )

- (4) チオシアン酸ナトリウムの 1.23 重量%  
 キューブチルアルコール溶液 3.2 g

以上の (1)~(4) を混合後よく攪拌してから、ポリメチルメタクリレート樹脂板に流し塗りして余剰の液を振り切り電気乾燥器中、90℃で1時間キュアリングを施した。

得られたコーティング物の組成比は

- |                            |      |
|----------------------------|------|
| (A) 部分加水分解された四ブトキシケイ素      | 100部 |
| (B) メチルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物 | 95部  |
| (C) チオシアン酸ナトリウム            | 3.1部 |

( 7 )

してのチオシアン酸ナトリウムの添加量は実施例 1 と同じ) それぞれの塗膜を評価した結果を次表に示す。

となる。このコーティング物は鉛筆硬度 9H でスチールウールで強く摩擦して傷のつかない透明平滑なものであり、80℃の温水に数時間浸漬しても硬度、外観とも全く変化が認められなかった。

#### 実施例 2

実施例 1 における (B) のキューブチルアルコールをメチルイソブチルケトン 40mg に変えても同様な良好なコーティング物を得られた。

#### 実施例 3

実施例 1 のメチルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物の代りに、精製品として入手できる東レシリコーン㈱製のメチルトリメトキシシランを部分加水分解させたものを用いてワニスを調合し、90℃1hr の条件で硬化させた。

メチルトリメトキシシランに対し、加水分解に用いる 0.1 規定塩酸の量を種々変化させて攪拌し、得られる部分加水分解物溶液と、実施例 1 で用いた四ブトキシケイ素部分加水分解溶液との配合比を変えたワニスを調合し (硬化剤と

( 8 )

| 試<br>料<br>の<br>品<br>名<br>と<br>重<br>量<br>比 |   | 2 / 1      |        |                 | 1 / 1      |        |                 | 1 / 2      |        |                 |
|---|---|------------|--------|-----------------|------------|--------|-----------------|------------|--------|-----------------|
|   |   | 焼付後<br>の外観 | 硬<br>さ | 耐熱水性<br>80℃ 1hr | 焼付後<br>の外観 | 硬<br>さ | 耐熱水性<br>80℃ 1hr | 焼付後<br>の外観 | 硬<br>さ | 耐熱水性<br>80℃ 1hr |
| 3   | 3 | ヒビフレ       | 7 H    | 変化なし            | くもりあり      | 9 H    | 変化なし            | くもりあり      | 7 H    | 変化なし            |
| 2   | 6 | 、          | 8 H    | 、               | ヒビフレ       | 、      | ヒビフレ            | 、          | 8 H    | 、               |
| 2   | 0 | 、          | 9 H    | 、               | 良 好        | 、      | 、               | 、          | 、      | 、               |
| 1   | 3 | 、          | 9 H    | 、               | 、          | 、      | ヒビフレ            | 良 好        | 9 H    | 、               |
|   | 7 | 、          | 、      | 、               | ヒビフレ       | 、      | 、               | 、          | 、      | 密着力低下           |

( 1 0 )

0.1 N 塩酸 1.3 g / 100 g メタルトリメ  
キシランでの部分加水分解物を四ブトキシケ  
イ素部分加水分解物に対し 2 倍量 (重量) 添加  
した組成が外観、硬度、耐熱水性とも良好であ  
った。

特許出願人 東 レ 株 式 会 社

代 理 人 篠 田



## 6. 前記以外の発明者

滋 賀 県 大 津 市 西 山 2 丁 目 1 3 - 1

タニ 谷 谷 草

滋 賀 県 大 津 市 西 山 2 丁 目 1 3 - 1

中 山 谷 草 夫

補、正書

明細書

特許第48-26822(5)

47.2.7  
昭和 年 月 日

特許庁長官 ニ 武 久 殿

1. 事件の表示

昭和46年特許第 60288 号

2. 発明の名称

コーティング用組成物

3. 特許出願人住所・名称

東京都中央区日本橋区日本橋重町2丁目2番地  
東レ株式会社  
代表者 藤 吉 次 英

4. 代理人住所・氏名

東京都中央区日本橋区日本橋重町2丁目2番地  
東レ株式会社内  
電話 (270) 0111  
(6503) 菅 田 謙

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

「特許請求の範囲の欄」及び  
「発明の詳細な説明の欄」

7. 補正の内容

1. 特許請求の範囲

「(A)加水分解された四アルコキシケイ素100部、(B)アルキルトリアルコキシシランの加水分解縮合物50~400部、(C)チオシアン酸アルカリ金属塩0.1~5.0部からなるコーティング用組成物。」

(1) 特許請求の範囲を別紙のごとく補正する。

(2) 才2頁15行目、同頁17行目、才3頁5行目、同頁11~12行目、同頁13行目、同頁16行目、才4頁11行目、同頁12行目、才6頁16行目、同頁18行目、才7頁18行目、同頁19行目、才8頁11行目、同頁14行目、同頁18行目、同頁19行目、才10頁表中の1行目(2箇所)、才11頁2行目および同頁3行目の

「部分」

をいずれも削除する。

